

전자선 조사에 따른 제지공정 백수의 수질 변화 평가

이지영¹, 조해민², 김수호², 이연희², 김철환^{1†}

접수일(2020년 5월 18일), 수정일(2020년 6월 11일), 채택일(2020년 6월 15일)

Effect of Electron-Beam Irradiation on White Water Generated in Paper Mills

Ji Young Lee¹, Hae Min Jo², Su Ho Kim², Yeon Hui Lee², Chul Hwan Kim^{1†}

Received May 18, 2020; Received in revised form June 11, 2020; Accepted June 15, 2020

ABSTRACT

In this study, we evaluated the effect of electron-beam irradiation on the water quality of the white water generated in paper mills. Four samples of white water were collected from a fine paper mill and from a specialty paper mill. Changes in the water quality were observed, depending on the amount of electron-beam irradiation. Two samples of white water were obtained from the fine paper mill's disc-filtration system. When the electron-beam dose was increased from 3 to 9 kGy, the pH of these samples decreased slightly, but no significant changes in electrical conductivity or turbidity were observed. However, the total dissolved solids (TDS) and chemical oxygen demand (COD) decreased. The differences in the water-quality trends were not large among the white-water samples. White water from the special paper mill was collected before it entered the ozone-oxidation tank and after it exited from the tank, and the properties of the samples were examined after electron-beam irradiation (10 kGy). The pH, electrical conductivity, and turbidity exhibited the same tendencies as for the white water obtained from the fine paper mill, and the TDS and COD also decreased. In particular, when the intensity of electron-beam irradiation of the ozonated white water was increased, the TDS, COD, and chromaticity improved significantly. We conclude that electron-beam irradiation reduces the COD and chromaticity of white water.

Keywords: *Electron beam irradiation, white water, water quality, fine paper, specialty paper*

1 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University), 교수

2 경상대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University), 학생

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jameskim@gnu.ac.kr (Address: Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

1. 서론

최근 세계적으로 환경에 대한 관심이 증가하고 수자원 고갈에 대한 우려가 고조되면서 용수 다소비 산업에 대한 환경규제가 강화되고 있다.^{1,2)} 국내 제지산업은 대표적인 용수 다소비 산업이기 때문에 날로 심화되고 있는 환경규제에 대처하기 위해 청수의 사용량을 낮추고 백수의 재활용을 높이기 위한 노력을 진행하고 있다. 특히 폐수방류량과 수질에 대한 규제가 더욱 강화되고 있기 때문에 국내 제지산업에서는 백수의 폐쇄화(closure) 및 청정화 기술에 대한 관심이 증가하고 있다.³⁾ 그러나 제지공정에서 발생하는 백수는 각 공정별, 지종별 등에 따라 상이한 수질을 가지고 있어 모든 백수의 수질을 일반화하기는 매우 어렵기 때문에 백수별로 적합한 관리가 요구된다. 최근 제지산업에서 사용되고 있는 백수 혹은 폐수 처리법으로는 순산소법, 농축연소법, 응집침전(부상)법, 활성오니법, 고도처리법 등이 있다.⁴⁾ 각 처리법은 제거 대상물질, 목표로 하는 수질 항목, 처리 방법의 조합, 처리 적정 농도, 처리수의 용도에 의해 결정되기 때문에 백수의 조건을 고려하여 적절한 처리법을 적용하여야 한다.⁴⁾

전자선(electron beam)은 진공상태에서 고전압을 이용하여 빛의 속도에 가깝게 가속시킨 전자의 흐름이라 할 수 있는데 전자선은 강한 투과성과 분해력을 가지고 있어 물체 내부의 분자 간 결합을 파괴할 수 있고 중합을 유도할 수 있다.^{5,6)} 이러한 특성을 고려하여 전자선은 식품의 멸균처리, 상처 제거 등의 의료용, 독성물질 제거 등의 공업용, 유전공학 등에 다양하게 활용되고 있다.^{7,8)} 또한 전자선을 오·폐수에 조사하면 물 분자(H₂O)가 다양한 형태의 라디칼(radical)로 전환되는데, 이 라디칼이 각종 오염물질을 분해하거나 살균할 수 있기 때문에 매립지 침출수, 염색폐수 등에 적용하여 수질 변화를 분석한 연구들이 보고되었다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나 제지공정에서 발생하는 백수는 이들 오·폐수와는 특성이 다르고 백수에 대한 전자선 효과를 분석한 연구가 진행된 바가 없다. 따라서 제지공정에서 전자선 조사기술의 활용 가능성을 평가하기 위해 전자선 조사에 따른 백수의 수질 변화를 분석할 필요가 있다.

본 연구에서는 인쇄용지와 특수지 생산공정에서 발생하는 백수를 수집하고 전자선을 조사한 후 수질을 분석하였다. 이를 통해 제지공정에서 발생하는 백수의 수질 개선 방안으로 전자선 조사기술의 활용 가능성을 탐색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에서는 인쇄용지 생산업체인 M사와 특수지 생산업체인 S사에서 백수를 채취하였다. 인쇄용지 생산공정에서는 백수 순환시스템에서 2종류의 백수를 수집하였고 특수지 생산공정에서는 폐수처리시스템에서 2종류의 재활용 백수를 채취하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 전자선 조사 방법

본 연구에서는 전자빔 가속기(ELV-8-type 2.5 MeV Electron Beam Accelerator, EB Tech, Co., Korea)를 이용하여 백수에 전자선을 조사하였다. 제지공정별로 채취한 백수를 실험용 비커에 담은 후 전자빔 가속기로 전자선을 조사하였다. 이때 전자선 조사량은 백수의 종류에 따라 달리하였고 인쇄용지 공정 백수의 경우 3-9 kGy, 특수지 공정 백수의 경우 10 kGy로 고정하였다.

2.2.2 전자선 조사에 따른 인쇄용지 백수의 수질 평가

전자선 조사량에 따른 백수의 수질변화를 평가하기 위해 인쇄용지 생산공정의 백수 여과시스템에서 clear 백수와 super-clear 백수를 채취하였다. 채취된 백수에 추가적인 물리적, 화학적, 생물학적 전처리 없이 전자빔 가속기에서 전자선 3, 6, 9 kGy를 조사한 후 백수의 수질을 측정하였다. 본 연구에서 측정할 수질 항목과 측정방법은 Table 1에 도시하였다.

Table 1. Water quality measurement of process water irradiated by electron beam

Items	Instrument or Method
pH	pH meter (FiveEasy Plus 20, Mettler TOLEDO, USA)
Conductivity	Conductivity meter (HI8733, HANNA instruments, USA)
Total dissolved solid (TDS)	TAPPI Test Method (T656 cm-83)
Chemical oxygen demand	- COD reactor (HI 839800, HANNA instruments, USA) - COD detector (DR890, HACH, USA)
Turbidity	Turbidity meter (DR890, HACH, USA)

2.2.3 전자선 조사에 따른 특수지 폐수의 수질 평가

전자선 조사에 따른 특수지 백수의 수질변화를 파악하기 위해 폐수처리공정에서 백수를 수집하였다. 본 연구 대상으로 한 특수지의 폐수처리공정은 1차, 2차, 3차 처리공정으로 이루어져 있는데 1차 처리공정은 약품 응집 후 침전을 통해 고형분 함량을 낮추고, 2차 처리공정은 폭기조와 침전조가 연속적으로 구성되어 있다. 또한 2차 처리수의 수질을 추가적으로 개선하기 위해 3차 처리공정으로 오존(O₃)산화처리와 활성탄흡착을 적용하여 운전하고 있다. 본 연구에서는 전자선 효과를 분석하기 위해 전자선 조사와 같이 고급산화공정인 오존산화처리조를 중심으로 전후의 재활용 백수를 채취하였다. 이후 전자

선 10 kGy를 조사한 후 Table 1과 같은 항목 및 측정법으로 백수의 수질을 측정하였다. 이를 통해 전자선 효과뿐만 아니라 전자선과 오존산화처리의 병행처리에 따른 수질 개선효과를 분석하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자선 조사에 따른 인쇄용지 백수의 수질 평가

백수 순환시스템에서 채취한 두 종류의 백수에 전자선을 조사한 후 측정된 수질 항목을 Figs. 1-3에 도시하였다.

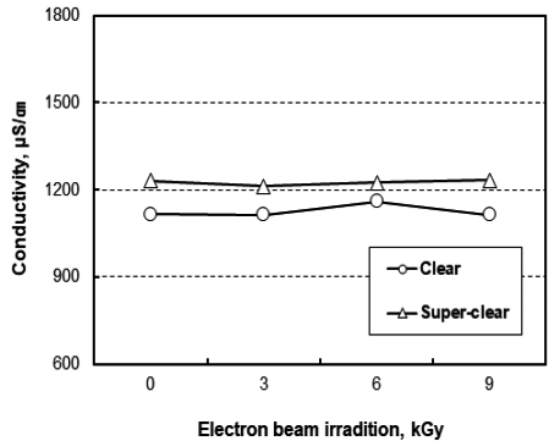
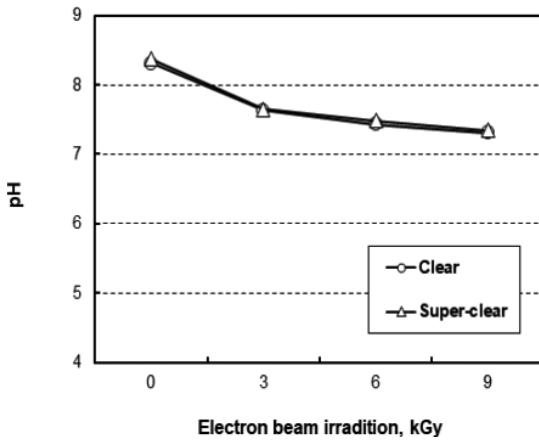


Fig. 1. Effect of electron beam irradiation on pH (left) and conductivity (right) of white water collected from fine paper mill.

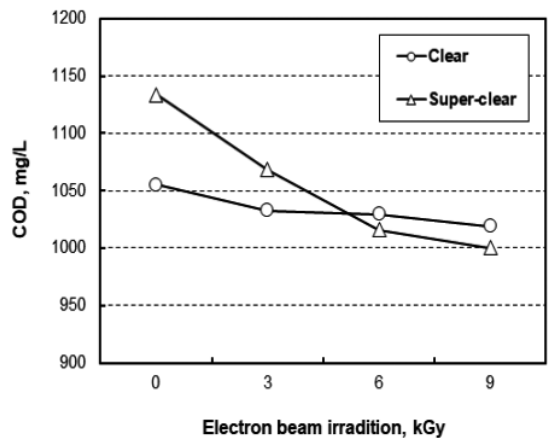
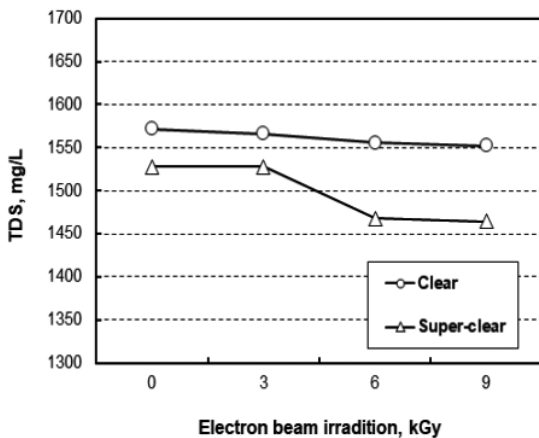


Fig. 2. Effect of electron beam irradiation on TDS (left) and COD (right) of white water collected from fine paper mill.

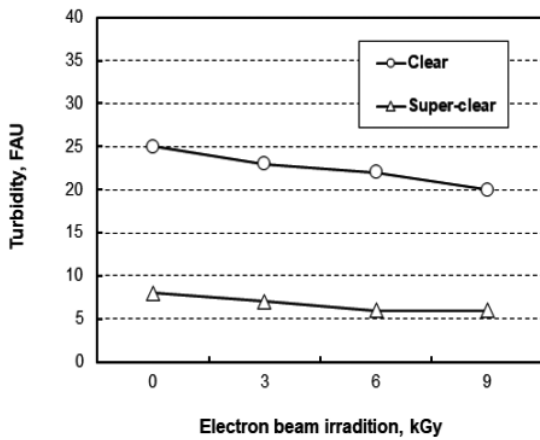


Fig. 3. Effect of electron beam irradiation on turbidity of white water collected from fine paper mill.

전자선을 조사하지 않은 초기의 백수는 종류에 관계없이 pH 8.31~8.37 범위의 약알칼리성을 나타냈으나 전자선을 3~9 kGy로 조사하였을 때 clear 백수는 pH 7.31, super-clear 백수는 pH 7.34로 감소하였다. 이는 전자선을 조사함에 따라 물의 방사분해로 인해 생성되는 라디칼 중 하나인 수소이온의 영향에 기인한다고 판단된다.¹²⁾ 두 백수의 초기 전기전도도는 1,116~1,230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 수준을 나타냈고 전자선 조사에 따라 전기전도도의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 총 용존 고형물 함량을 나타내는 total dissolved solids (TDS)는 전자선을 미처리한 두 백수 중 super-clear 백수가 다소 낮은 수치인 1,528 mg/L를 나타냈으나 전자선 조사량이 증가함에 따라 super-clear 백수의 TDS는 1,464 mg/L로 약 4.2%가 감소하였고 clear 백수의 경우에도 전자선 조사량이 증가함에 따라 TDS가 약 1.3% 감소하였다. 또한 화학적 산소요구량인 chemical oxygen demand (COD)의 경우에도 super-clear 백수가 약 11.8%, clear 백수가 약 3.4% 감소하여, 백수의 종류에 관계없이 전자선 조사량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 특히 고형분 함량이 상대적으로 낮은 super-clear의 TDS와 COD의 감소가 뚜렷하게 관찰되었다. 초기 백수의 탁도는 clear 백수가 super-clear 백수보다 상대적으로 높았고 전자선 조사가 진행됨에 따라 소폭 감소했지만 감소폭은 작게 나타났다.

백수에 전자선을 조사하면 수중에 각종 반응성 라디칼을 생성시켜서 유기물질 내 독성치환기를 제거하거나 유

해물질을 완전히 깨어서 CO_2 와 H_2O 로 분해시키기 때문에 전자선 조사량이 증가함에 따라 두 백수의 TDS와 COD가 개선되는 것으로 판단되고^{9,10)} 정확한 기작을 도출하기 위해서는 수집한 백수의 구성성분 및 화학적 분석이 추가적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다. 따라서 전자선으로 백수를 조사함에 따라 pH는 다소 감소하고 전기전도도나 탁도는 큰 영향을 받지 않지만 TDS와 COD는 감소함을 확인하였고 고형분 함량이 낮을수록 그 효과는 더 높은 것으로 판단된다.¹³⁾

3.2 전자선 조사량에 따른 특수지 폐수의 수질 평가

특수지 생산공정에서 발생하는 백수에 대한 전자선 효과를 분석하기 위해 전자선 10 kGy를 조사한 후 수질 변화를 분석하였다. Fig. 4에서는 전자선과 오존산화처리에 따른 백수의 pH와 전기전도도를 도시하였다. 전자선 조사를 하지 않은 백수의 pH는 7.26이었고 오존산화조 이후에 채취한 백수의 pH도 7.38 수준으로 중성을 나타냈다. 이들 두 백수에 전자선을 조사하였을 때 pH는 각각 7.15와 7.02로 감소하였다. 또한 오존산화처리와 전자선 조사 여부에 관계없이 백수의 전기전도도는 거의 변화가 없음을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 인쇄용지 백수에서도 동일한 경향을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서는 전자선과 오존산화처리에 따른 백수의 TDS와 COD 결과를 나타냈는데 오존산화처리 이전 백수에 전자선을 조사하였을 때 TDS가 1,370 mg/L에서 1,200 mg/L로 감소하였고 오존산화처리된 백수에 전자선을 조사했을 때 1,280 mg/L에서 1,190 mg/L로 감소하였다. 또한 COD의 경우에도 오존산화처리 이전 백수에 전자선을 조사하였을 때 107.3 mg/L에서 99.7 mg/L로 감소하였고 오존산화처리된 백수에 전자선을 조사했을 때 103.7 mg/L에서 80.7 mg/L로 감소하였다. 결과적으로 보면 전자선과 오존산화처리 후 TDS는 1,370 mg/L에서 1,190 mg/L, COD는 107.3 mg/L에서 80.7 mg/L로 각각 13.1%, 24.8% 감소하였다. 따라서 전자선 단독으로 조사하였을 때도 TDS와 COD는 개선되었지만 오존산화처리 이후 전자선을 조사하게 되면 추가적으로 TDS와 COD 개선 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다. Fig. 6에서는 백수의 탁도 결과를 도시하였는데 전체적으로 백수의 탁도는 낮게 나타났으나 전자선이 조사됨에 따라 탁도가 감소하는 효과가 있는 것으로 판단된다. 전자선과 오존산

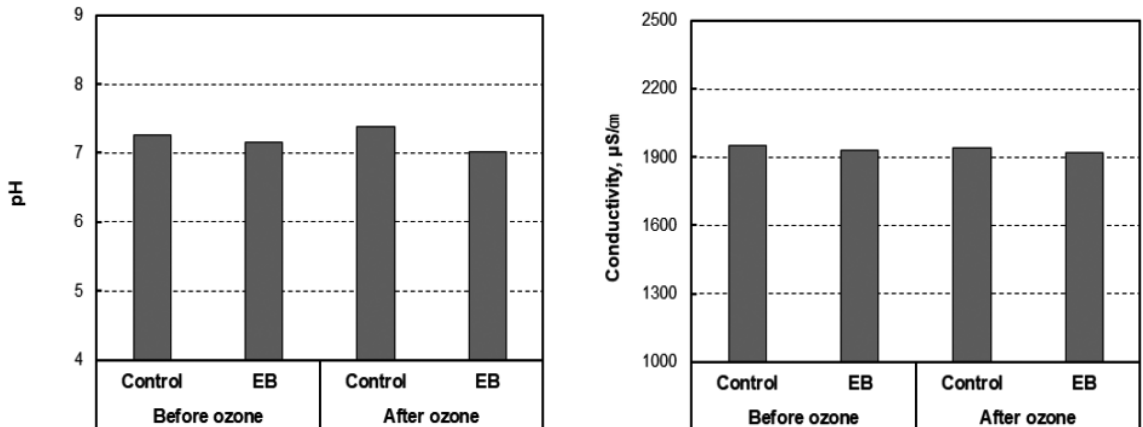


Fig. 4. Effect of electron beam irradiation and ozone treatment on pH (left) and conductivity (right) of white water collected from specialty paper mill.

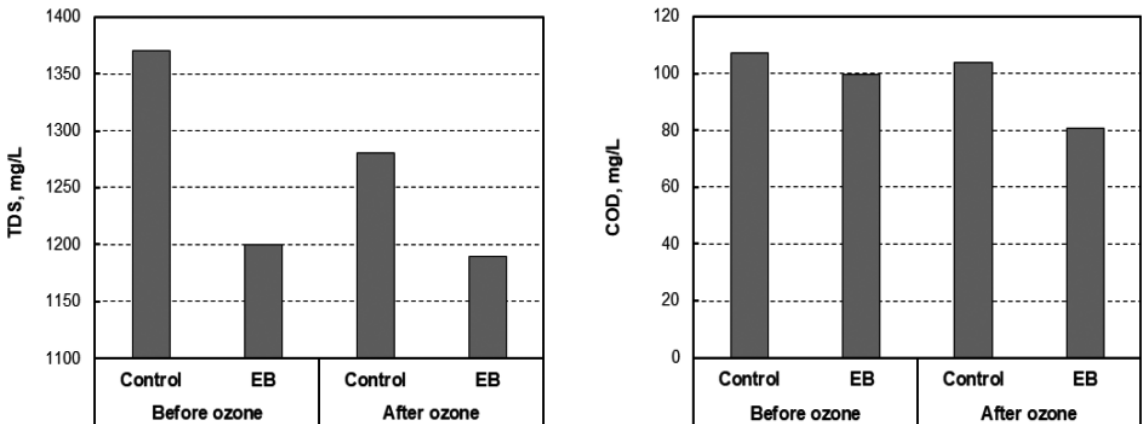


Fig. 5. Effect of electron beam irradiation on TDS (left) and COD (right) of white water collected from specialty paper mill.

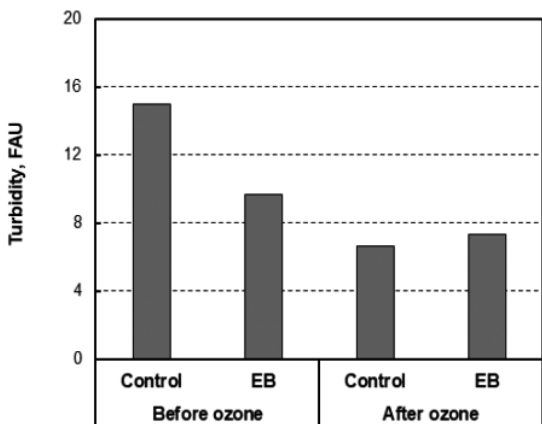


Fig. 6. Effect of electron beam irradiation on turbidity of white water collected from specialty paper mill.

화처리에 따른 백수의 색도를 육안을 관찰하고 그 사진을 Fig. 7에 나타냈는데 오존산화처리 이전 백수에 전자선을 조사하였을 때 백수의 색도가 개선되었고 오존산화처리 이후 전자선을 조사하였을 때 색도가 추가적으로 개선되는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 제지공정에서 발생하는 백수의 수질 개선 방안으로 고급산화공정인 전자선 조사기술의 활용 가능성을 평가하였다. 이를 위해 국내 인쇄용지와 특수지 생산공정에서 발생하는 백수를 채취하여 전자선 조사에 따른 주요 수질항목의 변화를 분석하였다.

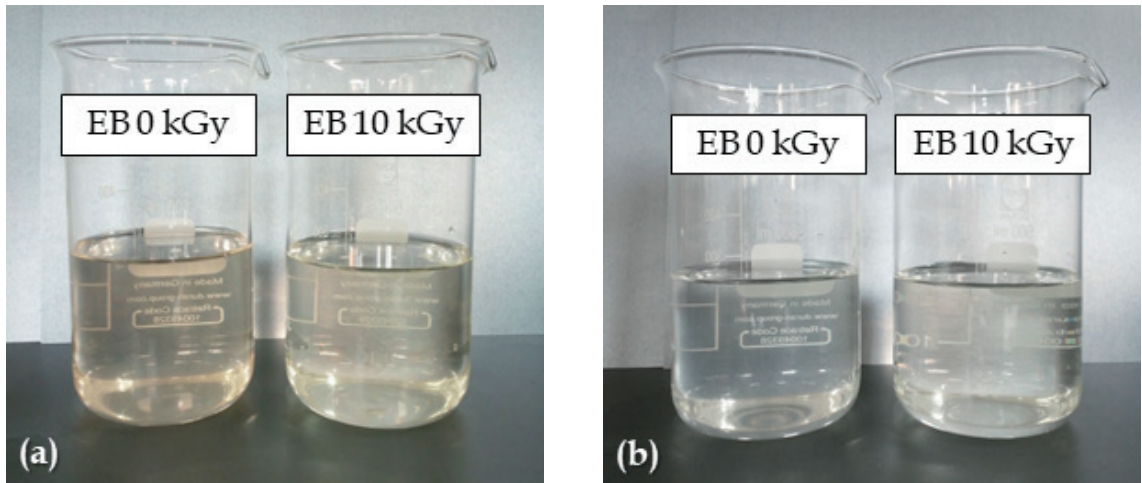


Fig. 7. Effect of electron beam irradiation on appearance of white water collected before (a) and after (b) ozone oxidation.

인쇄용지 생산공정에서는 백수 재활용 공정인 여과 시스템에서 고형분에 따라 두 종류의 백수를 사용하여 전자선 조사량에 따른 수질 변화를 분석하였다. 전자선 조사량이 3 kGy에서 9 kGy로 증가할 때 백수의 pH가 감소하였고 전기전도도는 큰 변화가 없었으나 TDS와 COD는 감소하였다.

특수지 생산공정에서는 오존산화처리 전후로 백수를 채취하여 전자선 10 kGy를 조사한 결과 pH, 전기전도도, 탁도는 인쇄용지 백수와 동일한 경향을 나타냈고 TDS와 COD 또한 감소하였다. 특히 오존산화처리된 백수에 전자선을 조사할 경우 TDS, COD, 색도가 추가적으로 개선되는 결과를 나타냈다. 백수의 종류에 따라서는 수질변화 경향의 차이는 크지 않았다.

따라서 전자선 조사기술은 백수의 COD와 TDS 및 색도를 개선하는 효과가 있는 것으로 판단되나 더 다양한 종류의 백수에 대한 조사 및 개선 기작에 대한 추가 연구가 필요한 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국원자력연구원 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Literature Cited

1. Söderholm, P., Bergquist, A. K., and Söderholm, K., Environmental regulation in the pulp and paper industry: Impacts and Challenges, *Current Forestry Reports* 5:185–198 (2019).
2. Zhang, A., Wang, G., Gong, G., and Shen, J., Immobilization of white rot fungi to carbohydrate-rich corn cob as a basis for tertiary treatment of secondarily treated pulp and paper mill wastewater, *Industrial Crops & Products* 109:538–541 (2017).
3. Ham, C. H. and Lee, H. L., Performance of cationic guar gums in closed papermaking systems, *Journal of Korea TAPPI* 40(3):1–8 (2008).
4. Cho, J. H., Paper wastewater characteristics and treatment technology, *Konetic Report* 2015–53, Korea National Environmental Technology Information Center (KONETIC) (2015).
5. Shin, B. S., Jeun, J. P., Kim, H. B., and Kang, P. H., Thermal behavior and abrasion properties of glass fiber reinforced nylon 12 cross-linked by electron beam irradiation, *Journal of Korea Polymer* 35(1):30–34 (2011).

6. Kim, E. H., Lee, J. Y., Jeun, J. P., Kim, S. Y., Kim, C. H., and Park, J. H., Effect of electron beam irradiation on the properties of softwood unbleached kraft pulp, *Journal of Korea TAPPI* 47(5):68–73 (2015).
7. Fernandes, A., Antonio, A. L., Oliveira, M. B. P. P., Martins, A., and Ferreira I. C. F. R., Effect of gamma and electron beam irradiation on the physico-chemical and nutritional properties of mushrooms, *Food Chemistry* 135(2):641–650 (2012).
8. Ma, X., Zheng, H., Zhang, M., Huang, L., and Cao, S., Electron beam irradiation of bamboo chips: Degradation of cellulose and hemicelluloses, *Cellulose* 21(6):3865–3870 (2014).
9. Farooq, S., Kurucz, C. N., Waite, T. D., Cooper, W. J., Mane, S. R., and Greenfield J. H., Treatment of wastewater with high energy electron beam irradiation, *Water Science & Technology* 26(5–6):1265–1274 (1992).
10. Duarte, C. L., Sampa, M. H. O., Rela, P. R., Oikawa, H., Silveira, C. G., and Azevedo, A. L., Advanced oxidation process by electron-beam-irradiation-induced decomposition of pollutants in industrial effluents, *Radiation Physics and Chemistry* 63(3–6):647–651 (2002).
11. Shon, H. J., Chung, S. Y., Lee, J. S., and Seo, Y. B., Utilization of electron beam-radiated cotton waste for agaric mushroom cultivation bed, *Journal of Korea TAPPI* 41(3):71–75 (2009).
12. Kang, H., Lim, S. A., Lee, M. J., Kim, Y. R., and Han, B. S., A feasibility study for red tide control by electron beam irradiation, *Journal of Radiation Industry* 1(3):161–166 (2007).
13. Ham, H. S. and Myung, S. W., Structural characterization and degradation efficiency of degradation products of iopromide by electron beam irradiation, *Analytical Science & Technology* 27(6):292–299 (2014).